

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78852 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 11/00 (71) Anmelder und
(72) Erfinder: MICHAEL, Hannes [DE/DE]; Strasse Usti
nad Labem Nr. 11, D-09119 Chemnitz (DE). SCHOLZ,
Henrik [DE/DE]; Neuländer Strasse 85, D-01129 Dresden
(DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01539
- (22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2000 (17.05.2000) (74) Anwalt: LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PART-
NER; Krenkelstrasse 3, D-01309 Dresden (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ,
- (30) Angaben zur Priorität:
199 23 758.1 25. Mai 1999 (25.05.1999) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AN ELASTOMER BLEND THAT IS SIMILAR TO THERMOPLASTIC ELASTOMERS,
ON THE BASIS OF RECLAIMED RUBBER OR WASTE RUBBER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER DEN THERMOPLASTISCHEN ELASTOMEREN ÄHNLICHEN
ELASTOMERLEGIERUNG UNTER VERWENDUNG VON ALT- ODER ABFALLGUMMI

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing an elastomer blend that is similar to thermoplastic elastomers on the basis of reclaimed rubber or waste rubber. According to this method, reclaimed rubber or waste rubber that has been reduced to powdered rubber is processed to compounds by subjecting it to a melt-mixing process in a mixer together with a thermoplastic material and at least one stabilizer in different weight percentages. The aim of the invention is to improve this method so that a mixture that consists of two phases that are usually incompatible, namely the powdered rubber and a thermoplastic material, is processed to a blend that is characterized by the properties of thermoplastic elastomers. Said blend should have a constant quality, should be reproducible and repeatedly recyclable and the method should allow the conversion in a melt-mixing process over a relatively short mixing period by choosing suitable materials for the thermoplastic constituent and other additives. To this end, at least one polypropylene copolymer or a mixture thereof with at least one polypropylene type is melted in the mixer and powdered rubber, at least part of which has been pre-swelled in a radical donor, is dosed to the melt. The powdered rubber is dispersed in the plastic matrix by applying high shearing strains and admixing radical-forming agents in order to couple the two phases that consist of the powdered rubber and the polypropylene copolymer or a mixture thereof in accordance with defined mixing parameters. The dynamic stabilization process is carried out at a temperature of the mixture that is above the melt temperature of the polypropylene copolymer or the mixture thereof but below the decomposition temperature of the powdered rubber and over a mixing period that allows the reaction of the radical former.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer den thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Elastomerlegierung unter Verwendung von Alt- oder Abfallgummi, bei dem der zu einem Gummimehl verarbeitete Alt- und Abfallgummi mit einem Thermoplast und wenigstens einem Stabilisierungsmittel in unterschiedlichen Masseverhältnissen im Prozeß des Schmelzmischens in einem Mischaggregat zu Compounds verarbeitet wird. Die Aufgabe, die darin besteht, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, daß ein Gemisch aus zwei an sich unverträglichen Phasen, Gummimehl und Thermoplast, durch geeignete Materialwahl für die Thermoplastkomponente und die weiteren Zusatzstoffe und durch eine verbesserte Technologie des Verfahrensablaufes während einer relativ kurzen Mischzeit im Schmelzmischprozeß in eine Legierung mit thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Eigenschaften überführt wird, die in ihrer Qualität gleichbleibend, reproduzierbar und mehrfach recycelbar ist, wird dadurch gelöst, daß zunächst wenigstens ein Polypropylen-Co-Polymerisat oder ein Gemisch dessen mit wenigstens einem Polypropylen-Typen im Mischaggregat aufgeschmolzen und danach der Schmelze dosiert Gummimehl, von dem zumindest ein Teil in einem Radikaldonator vorgequollen worden ist, zugegeben wird, daß das Gummimehl durch Aufbringen hoher Scherdeformationen und unter mischparameterabhängigem Zusatz radikalbildender Agenzien zur Phasenkopplung zwischen dem Gummimehl und dem Polypropylen-Co-Polymerisat oder dessen Gemisches in der Kunststoffmatrix dispergiert wird und daß der dynamische Stabilisierungsprozeß bei einer Mischguttemperatur, die oberhalb des Schmelztemperaturbereiches des Polypropylen-Co-Polymerisats oder dessen Gemisches, jedoch unterhalb des Zersetzungstemperaturbereiches des Gummimehls liegt, und bei einer Mischzeit, die eine Reaktion des Radikalbildners ermöglicht, erfolgt.

WO 00/78852 A2



PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

JC20 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2005

Verfahren zur Herstellung einer den Thermoplastischen
Elastomeren ähnlichen Elastomerlegierung unter Verwendung
von Alt- oder Abfallgummi

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer den Thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Elastomerlegierung unter Verwendung von Alt- oder Abfallgummi, bei dem der zu einem Gummimehl verarbeitete Alt- und Abfallgummi mit einem Thermoplast und wenigstens einem Stabilisierungsmittel in unterschiedlichen Masseverhältnissen im Prozeß des Schmelzemischens in einem Mischaggregat zu Compounds verarbeitet wird.

Als Beitrag zur Lösung des Problems der werkstofflichen Verwertung von Alt- und Abfallgummi wird vielerorts an der Entwicklung von Verfahren und Rezepturen zur Verwendung von Gummimehl und Gummigranulat aus Alt- oder Abfallgummi gearbeitet. Solches Gummimehl bzw. Gummigranulat wird in zunehmendem Maße auf dem europäischen Markt angeboten. Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von Thermoplastischen Elastomeren (TPE) ähnlichen Compounds aus Gummimehl und Kunststoffen.

Bekannt ist die Herstellung derartiger Elastomerlegierungen mit Hilfe des Schmelzemischens mit dynamischer Stabilisation des Gemisches in einem Innenmischer. Das mechanisch-physikalische Eigenschaftsbild dieser Compounds wird durch plastisches Deformationsverhalten der meist teilkristallinen Kunststoffmatrix und dem entropieelastischen, also gummitypischen Deformationsverhalten der darin dispers verteilten elastomeren Domänen bestimmt.

So offenbart beispielsweise die DE 295 15 721 U1 das Einmischen von Gummimehl in Polypropylen. Die Druckschrift beschreibt eine Gummimahlgut modifizierte Thermoplaste, vorzugsweise Polypropylen, Styrol-Butadien-Styrol oder Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol als Ersatz oder Verschnitt von

Thermoplastischen Elastomeren beziehungsweise schlagzäh modifizierten Thermoplasten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß feingemahlenes Gummi mit einer Korngröße $< 600 \mu\text{m}$ in die Matrix des Thermoplasten mit 10 bis 80 Gewichtsprozent physikalisch eingebunden ist. Die zuzsätzliche chemische Einbindung erfolgt dabei mittels peroxidische Vernetzung oder Säurefunktionalisierung.

Sowohl die dort angewandte Verfahrenstechnologie als auch die Rezepturzusammenstellung reicht jedoch in keinem Maße dafür aus, um ähnliche oder vergleichbare Werteniveaus der mechanisch-physikalischen Werkstoffkennwerte zu erzeugen, wie sie für bekannte Elastomerlegierungen typisch sind.

Während in DE 295 15 721 U1 der Einsatz von Antioxidantien zum Schutz vor Licht und Wärme eingesetzt wird, erlangen Antioxidantien in weiteren bekannten Verfahren zur deutlichen Steigerung von Festigkeits- und Härtewerten durch eine Donator-Akzeptor-Reaktion eine hohe Bedeutung.

So werden in der DE 196 07 281 A1 Verfahren und Rezepturen benannt, nachdem sich Elastomer-Compounds herstellen lassen, die sich durch ein zum bekannten technischen Stand bemerkenswert verbessertes, insbesondere mechanisch-physikalisches Werkstoffkennwerteniveau auszeichnen. Danach beruht das Verfahren darauf, daß das Gemisch aus mindestens zwei an sich unverträglichen Mischungsbestandteilen, Gummimehl und Thermoplast, durch Schaffung entsprechender stofflicher, technologischer und konstruktiver Voraussetzungen während des Schmelzelmischprozesses in ein Compound mit schlagzähen Eigenschaften überführt wird. Dazu wird unbehandeltes und/oder aktiviertes Alt- oder Abfallgummimehl und eine Thermoplastkomponente einem Innenmischer zugeführt, die Thermoplastkomponente wird plastiziert, während gleichzeitig das Gummimehl verteilt bzw. untergemischt wird. Durch Zusatz eines oder mehrerer Vernetzungsmitteln in unterschiedlichen Masseverhältnissen unter Einwirkung hoher Scherkräfte erfolgt die dynamische Stabilisierung der Elastomer- und/oder der Thermoplastkomponente und die

Verarbeitung zu Compounds mit den Thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Eigenschaften.

5 Nachteilig an dieser Lösung ist, daß eine homogene Verteilung des Vernetzungsmittels nicht gewährleistet und dadurch eine stabile Reproduzierbarkeit qualitativ gleichwertiger Compounds über einen langen Zeitraum hinweg nicht gegeben ist.

10 Es hat sich außerdem gezeigt, daß nicht jedes thermoplastische Material gleichermaßen gut geeignet ist, qualitativ hochwertige und mehrfach recycelbare Compounds herzustellen, da der erreichbare Vernetzungsgrad der thermodynamisch unverträglichen Komponenten sehr unterschiedlich ist.

15 Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, bekannte Verfahren zum werkstofflichen Recycling von Alt- und Abfallgummi durch dynamische Stabilisation von Gummimehl, Thermoplast und Vernetzungsmitteln nach der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, daß ein Gemisch aus zwei an sich unverträglichen
20 Phasen, Gummimehl und Thermoplast, durch geeignete Materialwahl für die Thermoplastkomponente und weitere Zusatzstoffe und durch eine verbesserte Technologie des Verfahrensablaufes während einer relativ kurzen Mischzeit im Schmelzemischprozeß in eine Legierung mit den Thermoplastischen Elastomeren ähnlichen
25 Eigenschaften überführt wird, die in ihrer Qualität gleichbleibend, reproduzierbar und mehrfach recycelbar ist. Insbesondere sollen die Compounds gummitypische Werkstoffeigenschaften mit gleichbleibender guter Qualität aufweisen.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zunächst wenigstens ein Polypropylen-Co-Polymerisat oder ein Gemisch dessen mit wenigstens einem Polypropylen-Typen im Mischaggregat aufgeschmolzen und danach der Schmelze dosiert Gummimehl, von dem zumindest ein Teil in einem Radikaldonator vorgequollen
35 worden ist, zugegeben wird, daß das Gummimehl durch Aufbringen hoher Scherdeformationen und unter mischparameterabhängigem Zusatz radikalbildender Agenzien zur Phasenkopplung zwischen dem Gummimehl und dem Polypropylen-Co-Polymerisat

oder dessen Gemisches in der Kunststoffmatrix dispergiert wird und daß der dynamische Stabilisierungsprozeß bei einer Mischguttemperatur, die oberhalb des Schmelztemperaturbereiches des Polypropylen-Co-Polymerisats oder dessen Gemisches, jedoch unterhalb des Zersetzungstemperaturbereiches des Gummimehls liegt und bei einer Mischzeit, die eine Reaktion des Radikalbildners ermöglicht, erfolgt.

Diese mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Elastomerlegierungen vereinen die Vorzüge einer thermoplastischen Verarbeitbarkeit mit gummitypischen Werkstoffmerkmalen. Diese sogenannten Elastomeric Alloys sind den Thermoplastischen Elastomeren sehr ähnlich. Als Kunststoffphase fungiert ein Polypropylen-Co-Polymer mit Polyethylen-Anteil bzw. ein Gemisch aus teilkristallinen Polypropylenen (Homo- und Co-Polymerisat). Da sich das Verfahren auf die werkstoffliche Verwertung von Alt- und Abfallgummi konzentriert, wird der Rezepturentwicklung ein Mischungsverhältnis von Gummimehl zu Kunststoff von wenigstens 50 % Gummimehl zugrunde gelegt. Die Elastomeric Alloys lassen sich in ihrem mechanisch-physikalischen Eigenschaftsprofil reproduzierbar herstellen und zeichnen sich durch eine untereinander korrelierbare Kennwertestruktur aus.

Die Elastomerlegierungen sind recycelfähig, das heißt, sie lassen sich im Gegensatz zu Gummi ohne nennenswerten Eigenschaftsverlust ein zweites oder mehrfaches Mal verarbeiten.

Die Besonderheit des Verfahrensablaufes besteht in der Herbeiführung und Nutzung der Effekte der sogenannten dynamischen Stabilisation des Polymergemisches. Nur bei einer Kombination von mechanischem Energieeintrag und chemischer Reaktion nach erfolgter Vorquellung der dispersen Phase kann eine qualitativ hochwertige Anbindung beider Phasen erreicht werden. Der Polyethylen-Anteil wandert an die Phasengrenze und zeigt dort Vernetzungs- und Coaleszenzeffekte. So können hohe Anteile zum Beispiel von Altreifenmehlen mit grobkörnigerer Struktur (Korngröße wenigstens 0,5 mm) eingesetzt und zu Compounds mit

sehr guten mechanisch-physikalischen Eigenschaften verarbeitet werden. Das Vorquellen des Gummimehles dient dabei dazu, den Angriff des Radikaldonators auf die Phasengrenzflächen zu begrenzen.

5

Die Mischung aus Gummimehl, einem speziell ausgewähltem Kunststoff und dem Stabilisierungsmittel bzw. der Additive in einem zum Aufbringen hoher Scherdeformationen geeigneten Mischaggregat, hier dem Innenmischer, wird auf ein Energieniveau gehoben, bei dem die Thermoplastkomponente aufgeschmolzen und die Elastomerkomponente in ihr dispergiert wird. Das erreichbare Eigenschaftsspektrum dieser Compounds läßt sich als Funktion der Rezeptur, das heißt des Masseverhältnisses von Gummimehl zu Kunststoff und weiterer Additive sowie der Mischtechnologie in weiten Grenzen variieren und auf den jeweiligen Anwendungsfall der Polymerlegierung zuschneiden.

10

15

20

25

Die Compounds sind als Formmassen insbesondere für technische Formteile einsetzbar. Sie können auf Grund ihrer guten mechanisch-physikalischen Eigenschaften, besonders hinsichtlich der Zugfestigkeit und der Reißdehnung sowie ihres Widerstandes gegenüber Schlag- und Stoßbelastungen auch bei tiefen Temperaturen, für hochbeanspruchte technische Formartikel verwendet werden und damit herkömmliche Thermoplastische Elastomere aus reinem Kunststoff mit vernetzter oder unvernetzter reiner Kautschukphase kostengünstig und umweltfreundlich ersetzen.

30

Typische Anwendungsbeispiele sind Halbzeuge oder Formteile wie Manschetten und Dichtungen sowie Stoßfänger und Verkleidungen im Kraft- und Schienenfahrzeugbau. Auch Behälter, Kübel oder Abdeckungen im Straßen- und Rohrleitungsbau, hergestellt durch Spritzgießen, Extrusion, Walzen, Kalandrieren oder Pressen können kostengünstig aus diesen Compounds gefertigt werden.

35

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Aufschmelzprozeß des Polypropylen-Co-Polymerisats wenigstens ein Anteil mindestens eines Polypropylen-Homo-Polymerisats beigelegt.

Damit können Härte und Festigkeit, insbesondere auch die Abriebfestigkeit des stabilisierten Systems weiter erhöht werden.

5 Erfindungsgemäß ist des weiteren vorgesehen, daß als Thermoplast ein Polypropylenverschnitt in einem Gemisch aus Co- und Homo-Polymerisat und mit einem Co-Polymeranteil von bis zu 95 % der Gesamtkunststoffmatrix eingesetzt wird.

10 Auch hierdurch können die mechanisch-physikalischen Eigenschaften, hier Schlagfestigkeit bei Einsatz in niedrigen Temperaturbereichen und Reißdehnung bei Normaltemperatur erhöht werden. Die Compounds besitzen eine wesentlich bessere Fließfähigkeit, was die Verarbeitungsbedingungen besonders durch
15 Spritzgießen und Extrusion erleichtert.

Wenn als Radikaldonator ein flüssiges Peroxid mit hohem Aktivsauerstoffanteil und mit einem auf den Polymeranteil bezogenen Gewichtsverhältnis von $> 0,3$ % eingesetzt wird, so führt dies
20 zu einer qualitativ besseren Vernetzung der Gemischkomponenten.

Der hohe Aktivsauerstoffanteil trägt zu einer sehr aktiven Reaktion bei. Die wirksame Oberfläche der dispersen elastomeren Phase wird durch Quellung vergrößert und die Radikalbildung an der Gummimehloberfläche über die partielle Aufhebung von Vernetzungsbrücken bzw. Spaltung von noch vorhandenen Doppelbindungen des Kautschuks bewirkt. Der im Co-Polymerisat vorhandene Polyethylen-Anteil wird durch das Peroxid vernetzt.
25 Der Pfropfungsgrad ist dabei eine Funktion der Reaktivität des Peroxides.
30

Bezüglich der erreichbaren mechanisch-physikalischen Eigenschaften von Vorteil ist auch, wenn die Matrix ausschließlich
35 ein Polypropylen-Co-Polyethylen ist.

Die Grenzflächenspannungen der zu vermischenden Materialien sollten in der Regel möglichst übereinstimmen. Polyethylen

weist gegenüber Polypropylen eine wesentlich geringere Oberflächenspannung auf und liegt weit mehr im Bereich der Grenzflächen-
spannung von Naturkautschuk als Bestandteil des Gummimehls. Von daher ist es besser geeignet, sich mit dem Gummimehl zu verbinden.

Nach einer weiteren vorzugsweisen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zur Erhöhung der Härte und Festigkeit der Compounds Radikalakzeptoren zu einem von der Halbwertszeit des Radikaldonators abhängigen Zeitpunkt zugegeben.

Dadurch werden besonders Härte und Festigkeit des Compounds vergrößert. Der Matrixabbau wird gestoppt und eine ungewollte Zerstörung der Matrix wird verhindert.

Wenn als Radikalakzeptoren Schwefel, schwefelhaltige oder schwefel spendende Stoffe und/oder andere polyfunktionelle Verbindungen wie Chinone oder Chinoline vor und/oder während des Schmelzemischprozesses zugegeben werden, so dient dies ebenfalls der weiteren Verbesserung oder Stabilisierung der mechanisch-physikalischen Eigenschaften des Compounds. Der unkontrollierte Abbau von Polypropylen wird nachhaltig verhindert.

Erfindungsgemäß ist auch vorgesehen, daß vor der Zugabe des Radikaldonator-Akzeptor-Systems die Zugabe von insbesondere auf das Gummimehl regenerierend wirkenden Substanzen erfolgt.

Die regenerierend wirkenden Substanzen können Mercaptobenzothiazol (MBT) oder Pentachorthiophenol beziehungsweise Dibenzoylamidodiphenyldisulfit sein.

Durch diese zusätzliche Aktivierung des Gummimehles infolge Spaltung der Kohlenstoffketten wird die Zahl der bindungsaktiven Stellen des Gummimehles erhöht.

Ein zusätzlicher Stabilisierungseffekt wird dadurch erreicht,

daß das Gummimehl in verschiedenen Korngrößen, unbehandelt oder mit mechanischen und/oder chemischen und/oder chemisch-physikalischen Methoden aktiviert als Gummiphase und Rezepturkomponente eingesetzt wird.

5

Mit Einsatz grobkörnigeren Gummimehls wird der technologische Herstellungsaufwand des Gummimehls minimiert, das Gummimehl ist kostengünstiger einsetzbar. Der Verfahrensablauf ermöglicht, daß die guten mechanisch-physikalischen Eigenschaften

10

dennoch erzielt werden. Dabei ist vorgesehen, Gummimehl mit einer Korngröße im Bereich bis 1 mm vorteilhaft und bei gleichbleibend guten Eigenschaften einzusetzen.

15

Wenn vor oder während des Schmelzemischprozesses weitere Additive wie Füllstoffe, Weichmacher, Harze, Frischkautschuk und Kautschukmischungen, Farbstoffe beziehungsweise Pigmente sowie Compatibilizer eingesetzt werden, so dient diese Maßnahme der Verwirklichung spezieller Kundenwünsche, angepaßt an die jeweiligen konkreten Einsatzbedingungen.

20

Insbesondere aus Gründen des Umweltschutzes von Vorteil ist, daß das Polypropylen oder das Co-Polymerisat aus Polypropylen und Polyethylen sowohl als reiner Primär-, oder Sekundärkunststoff als auch in Mischungen mit anderen Thermoplasten oder Mischfraktionen einsetzbar ist.

25

Die Recycelfähigkeit der Compounds wird nahezu ohne Weteverlust beibehalten, die Compounds sind über lange Zeit wiederverwendungsfähig und belasten damit die Umwelt nicht.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachfolgend noch näher erläutert werden.

35

Zunächst wird, um den Radikaldonator in seiner Wirkung zu unterstützen, eine bestimmte Menge Gummimehl durch diesen, vorzugsweise in flüssiger Form vorliegend, vorgequollen. Diese

effiziente spezielle Wirkpaarung schafft die Voraussetzung zur in situ-Block-Copolymerbildung und Stabilisierung durch Co-vernetzung der beiden Phasen Gummimehl und Kunststoff. Der dazu nötige spezielle Mischprozeß wird im Innenmischer realisiert. Dabei laufen physikalische, das heißt Verteilungsprozesse, und chemische, das heißt Stabilisierungsprozesse, zeitlich parallel zueinander ab. Im Ergebnis entsteht die Struktur der Compounds, die durch eine disperse Verteilung von Gummidomänen in einer Thermoplastmatrix gekennzeichnet ist.

Der Mischprozeß ist von einer speziellen Charakteristik der wichtigsten Prozeßgrößen Antriebsleistung und Mischguttemperatur gekennzeichnet. Auf der Deutung des typischen Verlaufes dieser Prozeßgrößen über der Mischzeit beruht auch die Verfahrensbezeichnung als dynamische Stabilisation.

Nach einer ersten Leistungsspitze, die nach Zugabe der Hauptkomponenten Gummimehl und Thermoplast und nach dem Stempelschließen des Innenmischers auftritt, erfolgt die Zugabe weiterer Stabilisationschemikalien oder Additive. Nach erneutem Stempelschließen ist wieder ein Leistungs- bzw. Temperaturanstieg zu beobachten. Dieses zweite Leistungsmaximum beruht darauf, daß in der Mischung aus Gummimehl und Kunststoff eine chemische Reaktion, das heißt ein Phasenkopplungs- oder Stabilisierungsprozeß, stattgefunden hat. Sofort danach und innerhalb eines genau definierten Temperaturbereiches erfolgt der Prozeßabbruch und das Compound wird ausgestoßen. Eine Fortsetzung des Mischprozesses kann zu einer besseren Uniformität der Elastomeric Alloys führen.

Mit der Anwendung des Verfahrens der dynamischen Stabilisation gelingt es, an sich unverträgliche Phasen, in diesem Fall Gummimehl und Kunststoff, im Compound so zu stabilisieren, daß es im folgenden Verarbeitungsprozeß und beim Abkühlen, z. B. während des Spritzgießens oder Extrudierens, nicht wieder zu Entmischungserscheinungen kommt und sich das Elastomeric Alloy durch spezifische mechanisch-physikalische Eigenschaften auszeichnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann qualitativ durch den Einsatz verschiedener Stabilisierungssysteme, Weichmacher, verstärkender Füllstoffe und anderer Additive erweitert werden. Durch Verwendung spezieller Kompatibilisatoren wird der unvermeidliche
5 Modulsprung an den Phasengrenzen der beiden Hauptkomponenten der Polymerlegierung, Gummimehl und spezieller Kunststoff zusätzlich vermindert.

Nach konventioneller Spritzgießtechnologie hergestellte Prüfkörper zeigen neben guter thermoplastischer Verarbeitbarkeit ein
10 spezielles, dem Gummi nahekommendes Eigenschaftsprofil. Mit erfindungsgemäß hergestellten Compounds, aus denen mittels Spritzgießens Probekörper in Form von Zugstäben gefertigt worden sind, konnten bei Einsatz von Gummimehlen mit einer Korngröße
15 von ca. 0,5 mm Reißdehnungen $> 250 \%$ und Zugfestigkeiten $> 15 \text{ MPa}$ erzielt werden. Der ermittelte Zugverformungsrest weist diese Werkstoffe in Anlehnung an die DIN 7724 mit Zugverformungsresten $< 50 \%$ als ein thermoplastisches Elastomer (TPE) aus. Bei einfachem Vermischen von Gummimehl und Polypropylen
20 sind nur Zugfestigkeiten $< 13 \text{ MPa}$ und Reißdehnungen $< 60 \%$ erreichbar.

Vergleiche mit auf dem Markt befindlichen und als Thermoplastische Elastomere ausgewiesene Werkstoffe zeigen, daß mittels
25 stabilisierter Compounds annähernd gleiche Werkstoffkennwerte erreichbar sind. Sie sind daher vorteilhaft insbesondere zur Herstellung von technischen Formteilen im Kraftfahrzeugwesen, der Bau- oder Landwirtschaft einsetzbar sind.

Verfahren zur Herstellung einer den Thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Elastomerlegierung unter Verwendung von Alt- und Abfallgummi

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer den Thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Elastomerlegierung unter Verwendung von Alt- und Abfallgummi, bei dem der zu einem Gummimehl verarbeitete Alt- und Abfallgummi mit einem Thermoplast und wenigstens einem Stabilisierungsmittel in unterschiedlichen Masseverhältnissen im Prozeß des Schmelzemischens in einem Mischaggregat zu Compounds verarbeitet wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zunächst wenigstens ein Polypropylen-Co-Polymerisat oder ein Gemisch dessen mit wenigstens einem Polypropylen-Typen im Mischaggregat aufgeschmolzen und danach der Schmelze dosiert Gummimehl, von dem zumindest ein Teil in einem Radikaldonator vorgequollen worden ist, zugegeben wird, daß das Gummimehl durch Aufbringen hoher Scherdeformationen und unter mischparameterabhängigem Zusatz radikalbildender Agenzien zur Phasenkopplung zwischen dem Gummimehl und dem Polypropylen-Co-Polymerisat oder dessen Gemisches in der Kunststoffmatrix dispergiert wird und daß der dynamische Stabilisierungsprozeß bei einer Mischguttemperatur, die oberhalb des Schmelztemperaturbereiches des Polypropylen-Co-Polymerisats oder dessen Gemisches, jedoch unterhalb des Zersetzungstemperaturbereiches des Gummimehls liegt, und bei einer Mischzeit, die eine Reaktion des Radikalbildners ermöglicht, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß dem Aufschmelzprozeß des Polypropylen-Co-Polymerisats wenigstens ein Anteil mindestens eines Polypropylen-Homo-Polymerisats beigelegt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der Thermoplast als Polypropylenver-
schnitt eingesetzt wird, in einem Gemisch aus Co- und Homo-
Polymerisat und mit einem Co-Polymeranteil von 1 bis 95 %
5 der Gesamtkunststoffmatrix.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 oder 3, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß als Radikaldonator ein
flüssiges Peroxid mit hohem Aktivsauerstoffanteil und mit
10 einem auf den Polymeranteil bezogenen Gewichtsverhältnis
von > 0,3 % eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Co-
15 Polymerbestandteil Polyethylen verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Erhö-
hung der Härte und Festigkeit der Compounds Radikalakzepto-
20 ren zu einem von der Halbwertszeit des Radikaldonators
abhängigen Zeitpunkt zugegeben werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß als Radikalakzeptoren Schwefel, schwe-
25 felhaltige oder schwefel spendende Stoffe und/oder andere
polyfunktionelle Verbindungen wie Chinone oder Chinoline
vor und/oder während des Schmelzemischprozesses zugegeben
werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 7,
30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß vor der
Zugabe des Radikaldonator-Akzeptor-Systems die Zugabe von
insbesondere auf das Gummimehl regenerierend wirkenden
Substanzen erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n -
35 z e i c h n e t, daß als regenerierend wirkende Substanzen
Merkaptobenzothiazol (MBT) oder Pentachorthiophenol bezie-
hungsweise Dibenzoylamidodiphenyldisulfit eingesetzt wer-

den.

10. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Gummi-
5 mehl in verschiedenen Korngrößen, unbehandelt oder mit
mechanischen und/oder chemischen und/oder chemisch-physika-
lischen Methoden aktiviert als Gummiphase und Rezeptur-
komponente eingesetzt wird.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß das Gummimehl eine Korngröße im Be-
reich bis 1 mm aufweist.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß vor oder
während des Schmelzemischprozesses weitere Additive wie
Füllstoffe, Weichmacher, Harze, Frischkautschuk und Kau-
tschukmischungen sowie Compatibilizer eingesetzt werden.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 bis 12,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Poly-
propylen oder das Co-Polymerisat aus Polypropylen und Poly-
ethylen sowohl als reiner Primär-, oder Sekundärkunststoff
als auch in Mischungen mit anderen Thermoplasten oder
25 Mischfraktionen einsetzbar ist.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78852 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 19/00, (71) Anmelder und
C08J 11/12 // (C08L 19/00, 23:10) (72) Erfinder: MICHAEL, Hannes [DE/DE]; Strasse Usti
nad Labem Nr. 11, D-09119 Chemnitz (DE). SCHOLZ,
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01539 Henrik [DE/DE]; Neuländer Strasse 85, D-01129 Dresden
(DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 2000 (17.05.2000) (74) Anwalt: PÄTZELT-SELTSMANN-HOFMANN; Am-
monstrasse 72, D-01067 Dresden (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
(30) Angaben zur Priorität: 199 23 758.1 25. Mai 1999 (25.05.1999) DE ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AN ELASTOMER BLEND THAT IS SIMILAR TO THERMOPLASTIC ELASTOMERS,
ON THE BASIS OF RECLAIMED RUBBER OR WASTE RUBBER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER DEN THERMOPLASTISCHEN ELASTOMEREN ÄHNLICHEN
ELASTOMERLEGIERUNG UNTER VERWENDUNG VON ALT- ODER ABFALLGUMMI

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing an elastomer blend that is similar to thermoplastic elastomers on the basis of reclaimed rubber or waste rubber. According to this method, reclaimed rubber or waste rubber that has been reduced to powdered rubber is processed to compounds by subjecting it to a melt-mixing process in a mixer together with a thermoplastic material and at least one stabilizer in different weight percentages. The aim of the invention is to improve this method so that a mixture that consists of two phases that are usually incompatible, namely the powdered rubber and a thermoplastic material, is processed to a blend that is characterized by the properties of thermoplastic elastomers. Said blend should have a constant quality, should be reproducible and repeatedly recyclable and the method should allow the conversion in a melt-mixing process over a relatively short mixing period by choosing suitable materials for the thermoplastic constituent and other additives. To this end, at least one polypropylene copolymer or a mixture thereof with at least one polypropylene type is melted in the mixer and powdered rubber, at least part of which has been pre-swelled in a radical donor, is dosed to the melt. The powdered rubber is dispersed in the plastic matrix by applying high shearing strains and admixing radical-forming agents in order to couple the two phases that consist of the powdered rubber and the polypropylene copolymer or a mixture thereof in accordance with defined mixing parameters. The dynamic stabilization process is carried out at a temperature of the mixture that is above the melt temperature of the polypropylene copolymer or the mixture thereof but below the decomposition temperature of the powdered rubber and over a mixing period that allows the reaction of the radical former.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer den thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Elastomerlegierung unter Verwendung von Alt- oder Abfallgummi, bei dem der zu einem Gummimehl verarbeitete Alt- und Abfallgummi mit einem Thermoplast und wenigstens einem Stabilisierungsmittel in unterschiedlichen Masseverhältnissen im Prozeß des Schmelzmischens in einem Mischaggregat zu Compounds verarbeitet wird. Die Aufgabe, die darin besteht, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, daß ein Gemisch aus zwei an sich unverträglichen Phasen, Gummimehl und Thermoplast, durch geeignete Materialwahl für die Thermoplastkomponente und die weiteren Zusatzstoffe und durch eine verbesserte Technologie des Verfahrensablaufes während einer relativ kurzen Mischzeit im Schmelzmischprozeß in eine Legierung mit thermoplastischen Elastomeren ähnlichen Eigenschaften überführt wird, die in ihrer Qualität gleichbleibend, reproduzierbar und mehrfach recycelbar ist, wird dadurch gelöst, daß zunächst wenigstens ein Polypropylen-Co-Polymerisat oder ein Gemisch dessen mit wenigstens einem einem Polypropylen-Typen im Mischaggregat aufgeschmolzen und danach der Schmelze dosiert Gummimehl, von dem zumindest ein Teil in einem Radikaldonator vorgequollen worden ist, zugegeben wird, daß das Gummimehl durch Aufbringen hoher Scherdeformationen und unter mischparameterabhängigem Zusatz radikalbildender Agenzien zur Phasenkopplung zwischen dem Gummimehl und dem Polypropylen-Co-Polymerisat oder dessen Gemisches in der Kunststoffmatrix dispergiert wird und daß der dynamische Stabilisierungsprozeß bei einer Mischguttemperatur, die oberhalb des Schmelztemperaturbereiches des Polypropylen-Co-Polymerisats oder dessen Gemisches, jedoch unterhalb des Zersetzungstemperaturbereiches des Gummimehls liegt, und bei einer Mischzeit, die eine Reaktion des Radikalbildners ermöglicht, erfolgt.

WO 00/78852 A3



PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

16. August 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/DE 00/01539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L19/00 C08J11/12 //(C08L19/00,23:10)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 07 281 A (MICHAEL HANNES DR ING ;SCHOLZ HENRIK DIPL ING (DE)) 28 August 1997 (1997-08-28) cited in the application claims; examples	1-13
A	MENNIG G ET AL: "THERMOPLASTIC ELASTOMERS FROM BLENDS OF POLYPROPYLENE AND POWDERED RUBBER WASTE" INTERNATIONAL POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY,GB,RAPRA TECHNOLOGIES; SHROPSHIRE, vol. 24, no. 11, 1997, pages T100-T103, XP000741364 ISSN: 0307-174X the whole document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2000

Date of mailing of the international search report

02/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01539

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19607281 A	28-08-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01539

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L19/00 C08J11/12 //(C08L19/00,23:10)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 07 281 A (MICHAEL HANNES DR ING ;SCHOLZ HENRIK DIPL ING (DE)) 28. August 1997 (1997-08-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-13
A	MENNIG G ET AL: "THERMOPLASTIC ELASTOMERS FROM BLENDS OF POLYPROPYLENE AND POWDERED RUBBER WASTE" INTERNATIONAL POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY,GB,RAPRA TECHNOLOGIES, SHROPSHIRE, Bd. 24, Nr. 11, 1997, Seiten T100-T103, XP000741364 ISSN: 0307-174X das ganze Dokument	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Humbeeck, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01539

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19607281 A	28-08-1997	KEINE	